



# CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE SEM-EBSD DE BI2212 EN FORMA DE BLOQUE Y MATERIAL COMPUESTO

**Norberto Jiménez Mena**

CERN - EN/MME/Materials and Metallurgy

Supervisor: Gonzalo Arnau Izquierdo

Tutor: Elisa Maria Ruiz Navas

Leganés, July 26, 2013



# Resumen

En el presente trabajo se han aplicado técnicas ligadas a la microscopía de barrido electrónico sobre el compuesto superconductor Bi2212. Con ello se quiere demostrar el potencial y las bondades que esta herramienta puede ofrecer a la hora de colaborar en el desarrollo que se está llevando a cabo de estos materiales en el CERN.

Para ello se han analizado tres muestras que previamente han sido objeto de otros estudios: difracción de rayos-x, conducción eléctrica y superconductora y proceso de formación de fases entre otros. Las muestras son un segmento de un cilindro de Bi2212, la pared de un tubo de Bi2212 y un hilo compuesto por un núcleo de Bi2212 rodeado de una cubierta de plata. En todas ellas se ha procedido a determinar la composición de todas las fases presentes y se ha comprobado la homogeneidad de la composición del Bi2212 dentro de una muestra por medio de la espectroscopía de dispersión de energías (EDS). Posteriormente, gracias a la difracción de electrones retrodifundidos (EBSD), se ha determinado la presencia de textura de los planos  $\{001\}$ , responsables de las propiedades superconductoras y mostrado algunas microestructuras características como son los agrupamientos así como las desorientaciones que se producen entre estos y dentro de ellos.

Para la realización del EBSD, se requirió una preparación superficial de la muestra por medio de la pulidora por vibración, así como la selección de unos reglajes del microscopio y software que permitieran un correcto indexado debido al bajo contraste que en general presentan los patrones de difracción del Bi2212.

Los resultados son comparados con otros estudios realizados por difracción de rayos-x. Se comprueba de manera más precisa el ratio de crecimientos interatómicos de Bi2201 dentro de los granos de Bi2212 y se comparan los valores que cuantifican la textura, MUD (multiple uniform density) para el EBSD y PO (preferred orientation) para la difracción de rayos-x.

# Contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	CERN . . . . .	1
1.2	Superconductividad, HTS y sus aplicaciones . . . . .	1
1.3	Compuesto Bi2212 . . . . .	2
1.3.1	Proceso de fusión y colada (MCP) . . . . .	3
1.3.2	Compuesto Bi2212/Ag . . . . .	4
1.4	Preparación de muestras . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Motivación y objetivos</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Proceso experimental y discusión de resultados</b>	<b>7</b>
3.1	Técnicas de caracterización . . . . .	7
3.1.1	Espectroscopía de dispersión de energía . . . . .	7
3.1.2	EBSD . . . . .	8
3.2	Caracterización de muestras . . . . .	13
3.2.1	Muestra Rod . . . . .	13
3.2.2	Muestra Tube . . . . .	19
3.2.3	Muestra Monocore . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>25</b>
4.1	Muestra Rod . . . . .	25
4.2	Muestra Tube . . . . .	25
4.3	Muestra Monocore . . . . .	25
4.4	MBE para la caracterización de muestras de Bi2212 . . . . .	26

# 1 Introducción

## 1.1 CERN

Fundado en 1954, la Organización Europea para la Investigación Nuclear (CERN por sus siglas en francés) es el mayor laboratorio de partículas del mundo y uno de los mayores centros de investigación. Se sitúa en la frontera franco-suiza en Ginebra y cuenta con unos 2.400 empleados que prestan apoyo a más de 10.000 científicos para llevar a cabo sus experimentos.

La investigación en física de alta energía se lleva a cabo por medio de aceleradores (Fig. 1.1) donde se hacen acelerar y posteriormente colisionar haces de partículas ya sea entre ellos o con dianas estacionarias. Los detectores se encargan de controlar y recoger los datos necesarios.

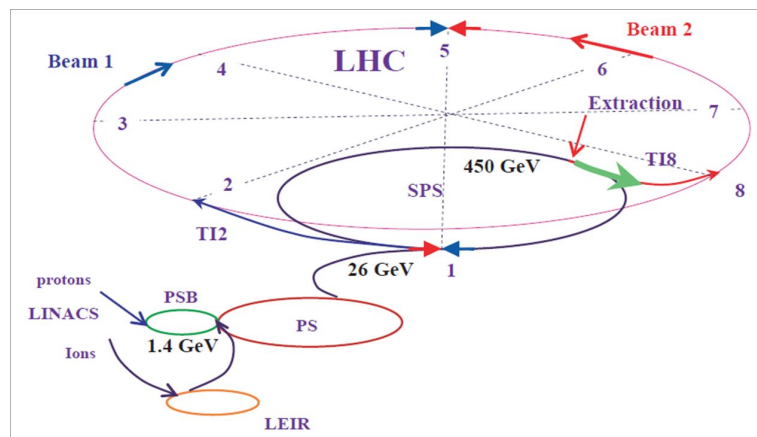


Figura 1.1: Esquema del complejo de aceleradores presentes en el CERN [1]

## 1.2 Superconductividad, HTS y sus aplicaciones

La superconductividad es un fenómeno que ocurre en algunos materiales cuando son enfriados a temperaturas por debajo de su temperatura crítica ( $T_c$ ). En este estado se produce una caída de su resistividad a cero y un diamagnetismo perfecto. Existen 2 familias de superconductores: Tipo I con una única  $T_c$  y tipo II que presenta un estado mixto y el campo magnético puede penetrar parcialmente.

Desde su descubrimiento por Kamerling Onnes en 1911, se ha intentado desarrollar materiales para mejorar sus parámetros críticos: Temperatura crítica ( $T_c$ ), densidad de corriente crítica ( $J_c$ ) y campo magnético crítico ( $H_c$ ). Esto se consigue por medio de la composición y la microestructura.

Además de por su superconductividad tipo II, que permite soportar mayores densidades de campo magnético, los superconductores de alta temperatura, HTS, presentan una  $T_c$  por encima de 77 °K que facilita su uso. Normalmente suelen ser compuestos de cobre como el YBCO ( $YBa_2Cu_3O_x$ ), BSCCO (familia de los cupratos de bismuto) y TBCCO (cupratos de talio).

La superconductividad se ha convertido en la piedra angular para el desarrollo y mejora de aparatos para la aceleración de partículas, o para actividades médicas como sensores biomagnéticos y resonancia magnética.

### 1.3 Compuesto Bi2212

Bi2212 es el acrónimo de la fórmula  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ . Es un cuprato de bismuto perteneciente a la familia de los HTS. Fue descubierto en 1988 por el método de los precursores y presenta superconductividad tipo II. Existen otros dos compuestos superconductores basados en bismuto: Bi2223 y Bi2201.

Lo que hace a este material interesante para su uso en imanes de alto campo, en detrimento de otros compuestos como el  $Nb_3Sn$ , YBCO o el Bi2223 son las elevadas densidades de corriente y campos magnéticos capaz de soportar y el hecho de que sea el único HTS capaz de ser fabricado en forma de hilo redondo, debido a que muestra un menor comportamiento anisotrópico que el YBCO o el Bi2223, los cuales tienen que ser fabricados en forma de cintas. Esta característica facilita sustancialmente tanto su fabricación como el diseño de imanes. Observando la figura 1.2 podemos apreciar como el Bi2212, en su forma compuesta de hilo con matriz de plata, muestra una de las mejores relaciones de densidad de corriente crítica ( $J_c$ ) frente al campo magnético externo aplicado.

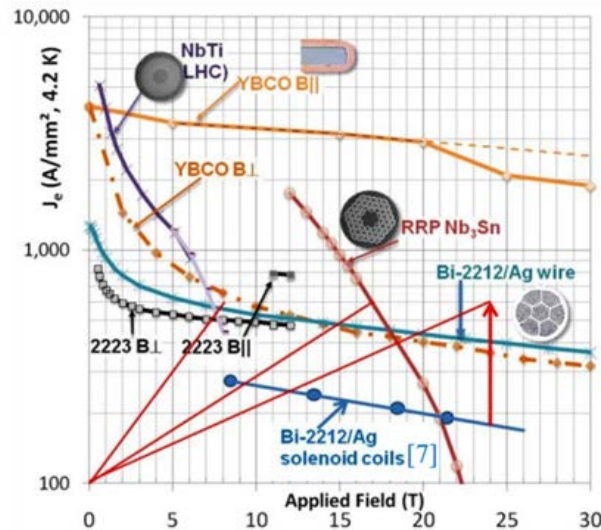


Figura 1.2: Gráfico comparativo con diferentes soluciones consideradas para el aumento de potencia del LHC [2]

Centrándonos en su estructura más básica, la celda unidad del Bi2212 es tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial  $I4/mmm$ ) con parámetros:  $a = b = 3.825 \text{ \AA}$  y  $c = 30.82 \text{ \AA}$ . Se responsabiliza de las propiedades superconductoras a la presencia de planos  $\text{CuO}_2$ . Estos están orientados paralelos a los planos  $\{001\}$  de la celda unidad, también llamados planos  $ab$ . En la figura 1.3 se puede observar la celda unidad. La cantidad de oxígeno presente es variable, dependiendo de las condiciones de su procesado.

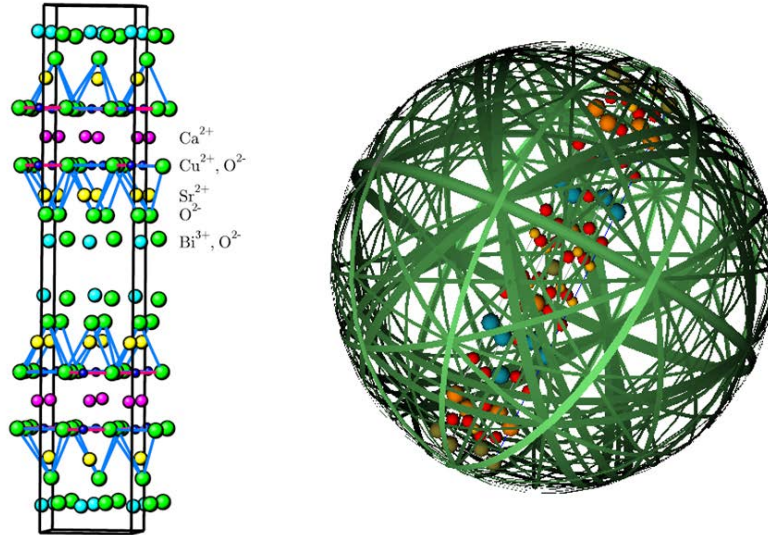


Figura 1.3: Celda unidad del Bi2212 (Izq.) y simulación de las líneas de Kikuchi con Channel5 (Der.)

Los granos de Bi2212 tienen forma de láminas como sucede en las estructuras micaceas, debido a que el crecimiento en la dirección  $\langle 001 \rangle$  es menor que en los planos  $ab$  [3]. El grosor de estos granos ronda los 700 nm y se suelen ordenar en lo que se ha llamado *agrupamientos*. En estos *agrupamientos* las láminas crecen casi paralelas mostrando una orientación similar de la celda unidad. Uno de los interrogantes a resolver sobre el Bi2212 es que los granos pueden conducir hasta 1.000 veces mejor en los planos  $ab$  que en direcciones perpendiculares; sin embargo, esto no sucede en la escala mesoscópica, siendo esta característica la que permite su conformado en hilos redondos [4].

### 1.3.1 Proceso de fusión y colada (MCP)

Para conseguir unas buenas propiedades de microestructura y composición se está estudiando el llamado proceso de fusión y colada (Melt-casting process, MCP). Primero se funden los óxidos precursores entre 980 y 1200°C y se vierten en un molde, normalmente de platino. Una vez solidificado se somete a un recocido entre 750 y 850°C para convertir la composición eutéctica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y bismutato de alcalinotérreos obtenida tras la colada en Bi2212 [5]. Un ejemplo de tratamiento se puede ver en la Figura 1.4.

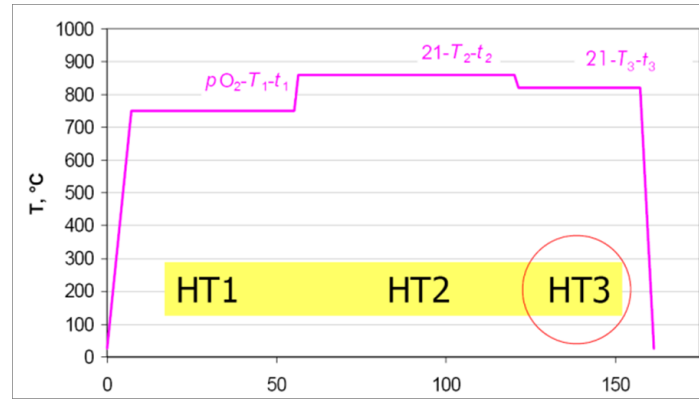


Figura 1.4: Ejemplo de un recodico durante el MCP. Cortesía de M. Rikel

Como resultado se obtiene una microestructura heterogénea con diferentes fases debido a lo complejo del sistema. Las fases más importantes son cupratos de alcalinotérreos (AEC), fases libres de cobre (CF) y Bi2201 [6]. Al fundido inicial se le añade  $(Sr, Ba)SO_4$  para evitar la aparición grietas durante la solidificación, puesto que el Bi2212 es un compuesto frágil [5]. Estudios llevados a cabo por medio de DRX han demostrado que el Bi2212 obtenido tras la reacción no es puro, sino que consiste en una mezcla de Bi2212 y pequeños crecimientos interplanares a escala atómica de Bi2201. A esto se le ha denominado *matriz de Bi2212*.

### 1.3.2 Compuesto Bi2212/Ag

La fabricación y procesamiento de cables de Bi2212 por medio del MCP se realiza gracias a la ayuda de la plata. Esta, además de actuar de molde durante la fusión del Bi2212, tiene otras ventajas como son:

- Excelente conductividad eléctrica y térmica, muy útil para la transferencia de calor durante el enfriamiento a temperaturas de procesamiento y operación y capaz de soportar elevadas corrientes en el caso de una parte del superconductor regrese al estado normal durante su funcionamiento
- Permeable al oxígeno, permitiendo un mayor control de su contenido a la hora del procesamiento
- Químicamente inerte con el Bi2212 y el resto de fases secundarias
- Mayor temperatura de fusión que el Bi2212
- Fácil de conformar

Debido a su fragilidad, los componentes de Bi2212 no pueden ser deformados, o en el caso de imanes, bobinados. Para ello se recurre al proceso *polvo en tubo* (PIT por sus siglas en inglés). Este consiste en rellenar un tubo de plata con polvo de Bi2212 obtenido a partir de los precursores en un paso anterior. Este tubo es conformado en forma de hilos del diámetro deseado y posteriormente se procede al bobinado. Una vez se obtiene la bobina, se introduce en un horno hasta temperaturas que permitan la fusión total o parcial del Bi2212, creando la conectividad necesaria de la fase superconductora para permitir el paso de corriente [7].

## **1.4 Preparación de muestras**

La realización de buenos análisis y observaciones en microscopía depende muchas veces de una buena preparación de la muestra, normalmente usando una técnica de pulido mecánico. Desde el desbaste al pulido espejo, hay variedad de parámetros dependiendo entre otras cosas del nivel de calidad requerido, la naturaleza de la muestra y la habilidad del operario. Existen otras técnicas como el pulido eléctrico o el haz enfocado de iones (FIB por sus siglas en inglés).

La preparación para EBSD requiere un tratamiento especial, puesto que a las condiciones de planicidad y rugosidad, hay que pedirle que esté libre de defectos inducidos mecánicamente, que sea conductora y se encuentre perfectamente limpia. Esto es debido a que el fenómeno de difracción de electrones, que posteriormente se explicará, solo ocurre en las primeras capas atómicas de la muestra. Los defectos y tensiones inducidos durante el pulido mecánico pueden convertirse en centros de dispersión que dificulten este fenómeno.

También se tiene que tener en cuenta que las muestras aquí tratadas son complejas, con variedad de fases, y cada una reacciona de manera distinta a los pulidos como sucede en los compuestos cerámica-metal. También se ha recomendado en la literatura evitar el uso de agua, alentando el de etanol [8].



## 2 Motivación y objetivos

El Bi2212 es un material muy prometedor para su aplicación en los imanes superconductores utilizados en los aceleradores del CERN. Los futuros incrementos de energía de los aceleradores dependen en gran medida del desarrollo de los HTS.

Con este trabajo se ha pretendido analizar las posibilidades que ofrecen las instalaciones de la sección de materiales del CERN a la hora de colaborar con otros departamentos y compañías en el desarrollo de este material. Las muestras analizadas han sido suministradas por la compañía Nexans Superconductors GmbH, quien también han proporcionado estudios de difracción de rayos-x de estas muestras para comparar y completar resultados.

Por ello, otro de los objetivos ha sido desarrollar unos patrones de trabajo que faciliten posteriores análisis del Bi2212, por medio de la selección más apropiada de los parámetros de preparación de las muestras y de reglajes del equipamiento, así como proponer soluciones a posibles problemas o dificultades que puedan surgir.

## 3 Proceso experimental y discusión de resultados

Se han llevado a cabo análisis en tres muestras. La primera de ellas (denominada Rod) proviene de un cilindro usado para determinación de parámetros críticos del superconductor. La segunda, Tube, sirve a los mismos propósitos, pero procede de una pared de una pieza tubular. La tercera consiste en una muestra con forma de hilo compuesta por un núcleo de Bi2212 en una carcasa de plata, utilizada para comprobar la formación de las fases durante el tratamiento térmico y llamada Monocore.

Se ha prestado especial atención a la microscopía electrónica de barrido y las técnicas de espectroscopía de dispersión de energías (EDS) y difracción de electrones retrodispersos (EBSD). Esto ha permitido realizar observaciones, hacer mapas de composición donde se vea la presencia o distribución de fases o elementos químicos, verificar la composición de las diferentes fases y hacer un exhaustivo análisis de la microestructura donde se pueden ver los granos y su orientación, determinando texturas y estructuras características.

Conocer la microestructura de las muestras por medio de los mapas de orientación ha permitido también reconocer regiones de especial interés, de las cuales obtener especímenes para realizar ensayos de conducción u observaciones en el TEM.

Con el objeto de exponer brevemente los trabajos realizados y hacer su lectura más sencilla, se presentan a continuación las técnicas de caracterización que se han empleado, las muestras estudiadas y algunos de los resultados más representativos.

### 3.1 Técnicas de caracterización

#### 3.1.1 Espectroscopía de dispersión de energía

Conocida por EDS debido a sus siglas en inglés, esta técnica, propia del microscopio electrónico de barrido, se basa en la recolección de los rayos-x característicos generados tras la interacción de los electrones acelerados con el material. Permite realizar análisis de composición en pequeños volúmenes de hasta varias micras de profundidad. Los rayos-x recogidos se representan en un espectro cuentas-energía (Fig. 3.1) pusiéndose observar 2 fenómenos: la radiación Bremsstrahlung o de frenado, culpable del fondo continuo, y los rayos-x característicos, que proceden de las interacciones inelásticas, donde un electrón es expulsado de uno de los orbitales interiores y, al ocupar su hueco uno de los niveles superiores, se emite un fotón cuya energía es conocida para cada transición y átomo.

La detección se lleva a cabo por semiconductores que al ser golpeados por un fotón con energía suficiente, crean un par electrón-hueco. Los detectores actuales están hechos de Si dopado para que sea un semiconductor tipo n (conocidos por sus siglas en inglés SDD, Silicon-drifted detector).

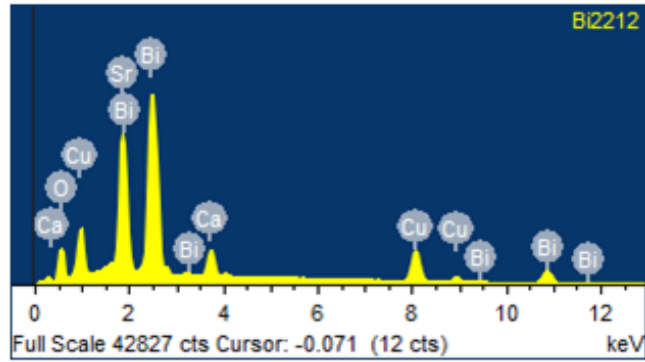


Figura 3.1: Espectro EDS del Bi2212

Con los resultados no solo es posible conocer la presencia de elementos viendo la energía de los diferentes picos del espectro y haciéndolos coincidir con las energías tabuladas, sino también proceder a su cuantificación si el equipo es previamente calibrado en las mismas condiciones de análisis.

Las limitaciones de esta técnica residen en la imposibilidad de detectar elementos por debajo del berilio debido a la ausencia de electrones en niveles superiores que emitan un fotón al cambiar de nivel energético y en la dificultad de cuantificar correctamente elementos ligeros debido a la baja energía de sus rayos-x característicos, que son fácilmente absorbidos por el entorno.

### 3.1.2 EBSD

La difracción de electrones retrodispersos (EBSD por sus siglas en inglés) es una técnica propia del MBE basada en el fenómeno de la difracción debido a la dualidad onda-corpúsculo descrita por DeBroglie, al poder asociar al electrón acelerado una longitud de onda. El haz de electrones acelerados del MBE sufre de un fenómeno de difracción entre los planos cristalográficos de la celda unidad al chocar con la superficie. Aquellos ángulos que sean coherentes con la ley de difracción de Bragg, darán lugar a interferencias constructivas que podrán ser recogidas gracias a una pantalla de fósforo.

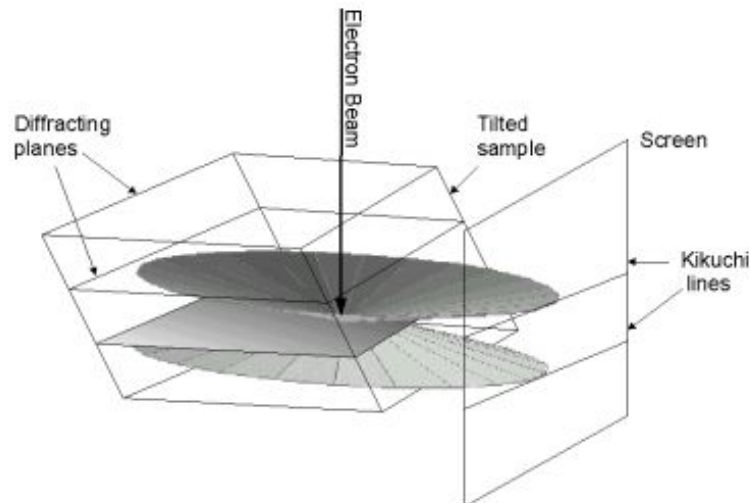


Figura 3.2: Formación de los Conos y líneas de Kikuchi [9]

El lugar geomético de estas interferencias constructivas se denomina cono de Kikuchi. Debido a la baja longitud de onda de los electrones acelerados a 20 KeV ( $8.66 \times 10^{-3}$  nm), los ángulos de Bragg ( $\theta$ ) son muy pequeños, los conos parecen casi planos y las líneas prácticamente son rectas a la hora de recogerlas en la pantalla de fósforo. A estas rectas se les denomina líneas y patrones de Kikuchi (Fig. 3.2).

Una cámara CCD (Charge-coupled device) recoge la luz producida en la pantalla de fósforo por efecto de la catodoluminiscencia y la convierte en una imagen digital que será analizada. Para facilitar la detección, el software convierte la imagen al espacio de Hough, donde las líneas se convierten en puntos, que son mucho más fáciles de comparar con las bases de datos (Fig. 3.3). Cada patrón de Kikuchi obtenido es único para cada fase y orientación del grano en el espacio.

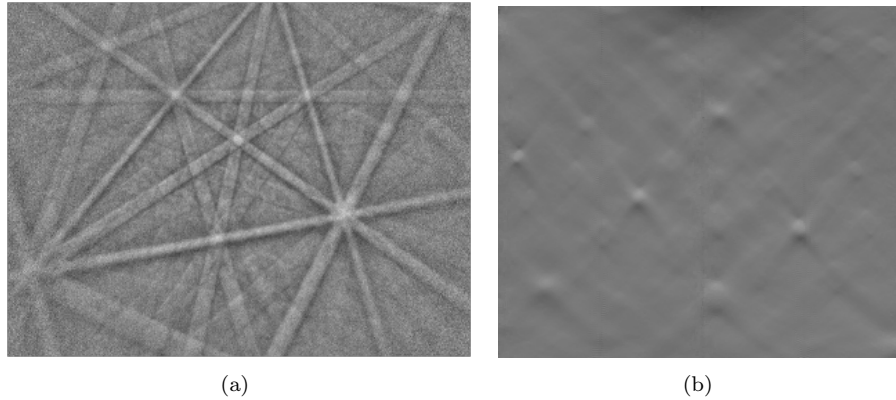


Figura 3.3: Transformación del patrón de Kikuchi (a) espacio de Hough (b)

Esta técnica se basa en ir punto por punto recogiendo información sobre la fase y orientación. De esta manera se obtiene un mallado de puntos que permite tener una visión general de la superficie y poder llevar a cabo los análisis de datos necesarios. La resolución viene dada por el paso o distancia entre puntos de análisis consecutivos.

Su principio es similar al de la difracción de rayos-x, pero con algunas ventajas. Esta permite analizar puntos tan pequeños y localizados como permita el volumen de interacción, en lugar de un área de mayor tamaño como ocurre con los rayos-x. Sin embargo, esta difracción solo ocurre en los primeros nanómetros bajo la superficie, por lo que es esencial tener una superficie bien preparada y libre de defectos. A continuación se presentan algunos de los resultados que proporciona el software.

### Ángulos de Euler

El sistema guarda la orientación en el espacio de la celda unidad definiendo tres ángulos conocidos como ángulos de Euler. Se aplican en un orden concreto a partir de una celda unidad situada en una posición inicial en un sistema de referencia cartesiano. El primero de ellos,  $\phi_1$ , indica la rotación usando como eje de rotación el eje z del sistema de referencia. El segundo de ellos,  $\Phi$ , indica la rotación de la celda unidad usando como eje la dirección x del sistema de referencia tras la primera rotación. La tercera rotación,  $\phi_3$ , se realiza tomando como eje el nuevo eje z resultante de haber aplicado las dos rotaciones anteriores al sistema de referencia.

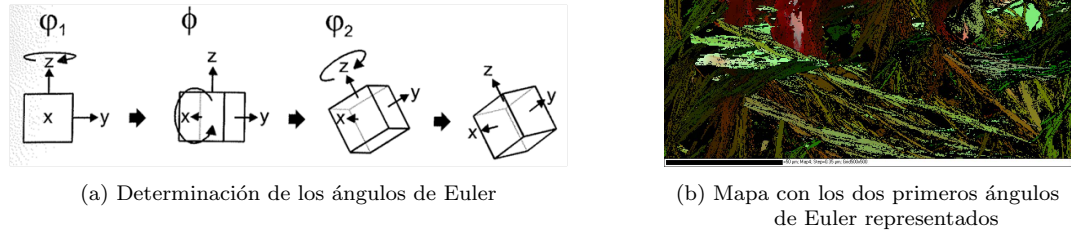


Figura 3.4: Ángulos de Euler y mapa de orientaciones

La dirección  $[001]$  de la celda unidad se puede definir unicamente con los dos primeros ángulos de Euler, siendo ellos dos los que han sido representados durante los análisis. Un ejemplo se puede ver en la Figura 3.4. El color se otorga en base a la rotación, siendo blanco cuando la rotación con respecto a la posición inicial es baja, y más rojiza o verdosa conforme predominen las rotaciones de los dos primeros ángulos respectivamente.

### IPF

Las figuras polares inversas (o IPF por sus siglas en inglés) son representaciones de los resultados del escaneo con EBSD. Se trata de un mapa donde a cada punto analizado se le asigna un color conforme a la dirección cristalográfica perpendicular a la superficie en base a una leyenda de colores como la representada en la Figura 3.5(a). Cuanto mayor sea la simetría de la celda unidad, más simple será la leyenda a utilizar. En la Figura 3.5(b) se puede ver un mapa IPF donde los granos en rojo tendrían su dirección  $[001]$  perpendicular a la superficie analizada. En los verdes sería la  $[010]$ .

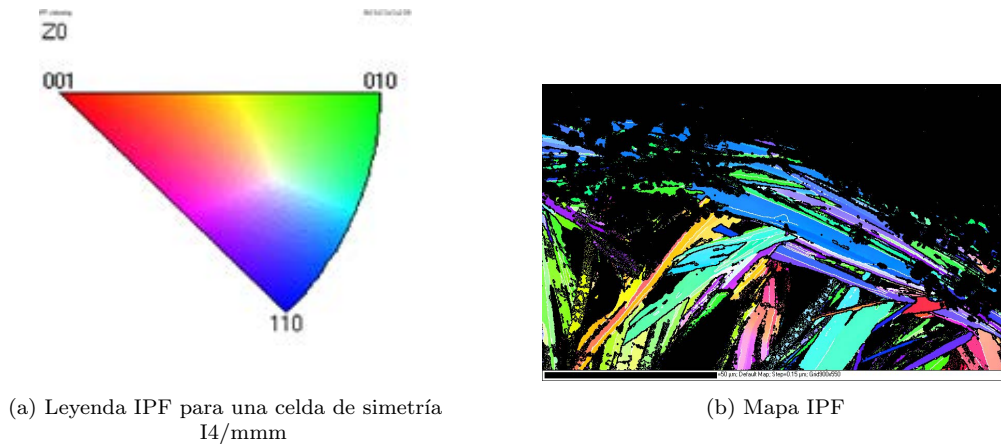


Figura 3.5: Mapa IPF y leyenda correspondiente

### Histograma de desorientaciones

Es un gráfico donde se tiene en cuenta la variación de ángulo existente entre dos puntos de la malla consecutivos. Se han agrupado en intervalos de 5 en 5° y se puede ver la frecuencia con la que aparecen determinadas desorientaciones. Asimismo se ha incluido en negro el perfil que tendría una muestra cuyos granos estuviesen ordenados de manera aleatoria (Fig. 3.6). Las desorientaciones menores de 3° no han sido tenidas en cuenta.

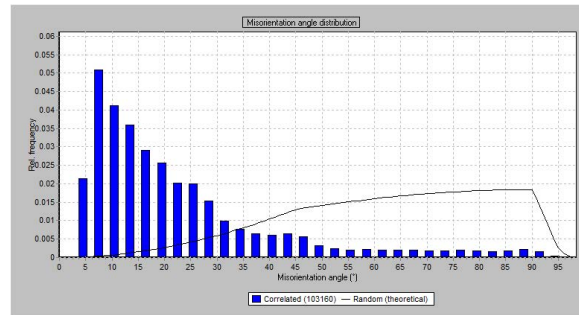


Figura 3.6: Histograma de desorientaciones

### Contraste de bandas

Los mapas de contraste de bandas indican la calidad de la imagen reogida por la cámara CCD. Un mayor contraste indica un mayor ratio entre la señal y el ruido, facilitando el reconocimiento de las bandas por el software. En los bordes de granos, impurezas o defectos, este contraste suele disminuir, por lo que es utilizado para identificar bordes de grano o regiones con defectos. Un ejemplo se puede ver en la Figura 3.7.

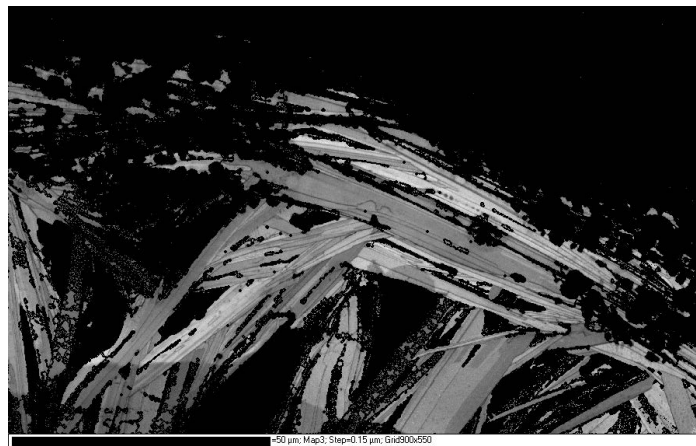


Figura 3.7: Mapa de contraste de bandas

### Figuras polares

Para la obtención de las figuras polares primero se define la dirección o el plano de interés, situando una celda unidad con la orientación registrada en el interior de una esfera y se prolonga la dirección o la normal al plano de interés hasta que corte con la esfera. Este punto de corte es posteriormente proyectado al plano ecuatorial de la esfera de manera polar (Fig. 3.8).

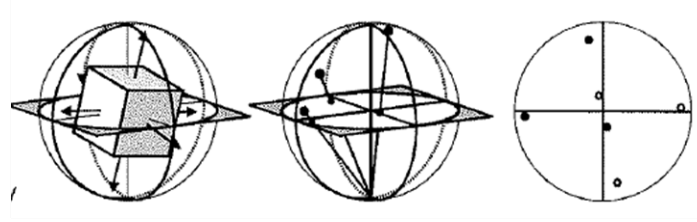


Figura 3.8: Formación de diagramas polares

Realizando esta proyección con todos los puntos, se puede obtener una imagen de las orientaciones más comunes y asignar un valor de densidad de puntos para una dirección de interés, cuantificada por el parámetro estadístico MUD (multiple uniform density) (Fig. 3.9), siendo las zonas en rojo las dirección más habituales para el plano o dirección de consideración. Para una muestra de orientación aleatoria, el parámetro MUD toma valor 1. Se proponen 2 figuras polares: a la izquierda desde una perspectiva perpendicular a la superficie analizada, y a la derecha una perspectiva paralela a la superficie.

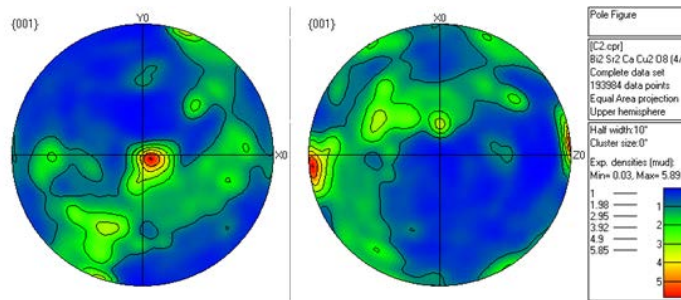


Figura 3.9: Figura polar



## 3.2 Caracterización de muestras

### 3.2.1 Muestra Rod

Proporcionada por Nexans SuperConductors, se trata de una muestra en forma de cilindro de un 1 cm de largo y 8 mm de diámetro obtenida por el método. Fue cortada con hilo de diamante y embutida en resina conductora (Fig. 3.10).

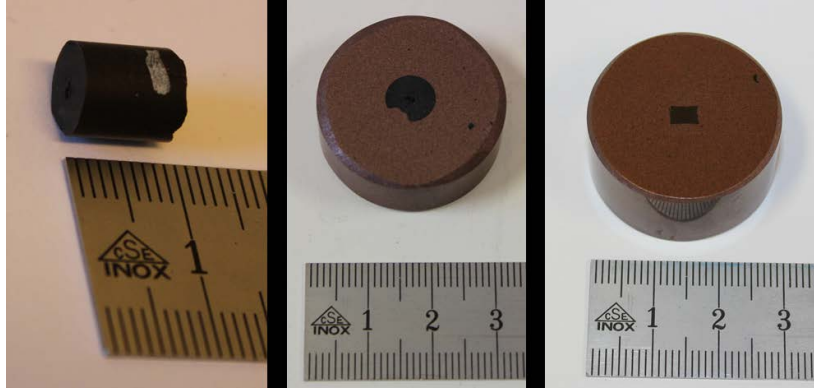


Figura 3.10: Vista de la muestra recibida (Izq.), después del embutido y pulido (centro) y corte longitudinal (Der.)

Una vez pulido, la sección transversal se puede ver en la figura 3.11. La porosidad del centro se debe a la contracción durante el enfriamiento. También se pulió una superficie paralela al eje de simetría del cilindro.

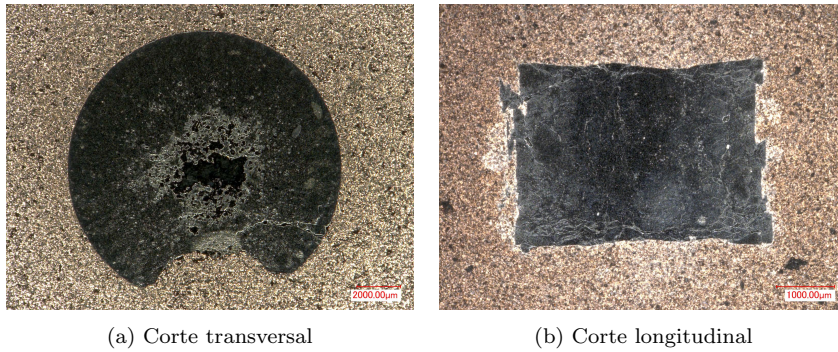


Figura 3.11: Observaciones tras el pulido con magnificaciones originales de 30x y 50x respectivamente

Se comprobó el área correspondiente al la matriz de Bi2212 frente a fases secundarias y porosidad por medio de análisis de imagen utilizando imágenes obtenidas con BSE y software ImageJ en dos posiciones diferentes, a radios 3 mm y 4 mm desde en centro de simetría (Tabla 3.1).

Posición	4 mm	3 mm
Matriz Bi2212 (%)	$81 \pm 1$	$82 \pm 1$

Tabla 3.1: Porcentaje de superficie ocupado por la matriz Bi2212



### Identificación de fases

Durante el proceso MCP, varias fases persisten de forma residual. Las más conocidas son los AEC (Alkaline–earth cuprates), CF (Cu-Free) y Bi2201. Gracias a la combinación de distintos microscopios y modos de imagen es posible distinguirlas para poder realizar análisis EDS y EBSD. Las fases presentes se encuentran distribuidas homogéneamente en la muestra. Las composiciones obtenidas por EDS están expuestas en la Tabla 3.2. Se usó cobalto puro para la calibración del microscopio.

Fase	Elemento (At.%)				
	Bi	Sr	Ca	Cu	O
Bi2212	13.1 ± 0.1	12.7 ± 0.1	4.73 ± 0.1	11.9 ± 0.1	57.6 ± 0.1
AEC 14:24	0.3 ± 0.1	12.9 ± 0.2	4.0 ± 0.2	26.7 ± 0.9	56.1 ± 1.0
AEC 1:1	0.2 ± 0.1	15.5 ± 0.4	8.3 ± 0.4	22.1 ± 0.1	53.8 ± 0.2
Cu-Free	13.8 ± 0.3	16.74 ± 0.1	6.9 ± 0.7	1.0 ± 0.3	61.5 ± 1.1
	Sr	Ba	S	O	
(Sr, Ba)SO <sub>4</sub>	12.3 ± 0.1	3.8 ± 0.2	14.0 ± 1.0	69.9 ± 1.2	–

Tabla 3.2: Cuantificación EDS para las diferentes fases de la muestra Rod

Gracias a estos análisis se puede establecer que cantidad de Bi2201 existe en la matrix de Bi2212. Para ello se utiliza la fórmula 3.1 con los valores obtenidos en la Tabla 3.7 y usando una composición teórica del Bi2201 de  $Bi_{2.20}Sr_{1.40}Ca_{0.40}Cu_{1.00}O_x$ . El parámetro  $\chi$  indica el ratio Bi2201/Matriz Bi2212. El resultado se muestra en la Tabla 3.3 y es acorde con datos proporcionados por Nexans SuperConductors GmbH, cuyos estudios de DRX preveían entre un 5 y 10% de crecimientos. Se puede eliminar el efecto del Bi2201 y averiguar la composición del Bi2212 puro.

$$(1 - \chi) \cdot 2.00 + 7/5 \cdot \chi \cdot 1.00 = Cu(At.%) \quad (3.1)$$

$\chi$	Bi	Sr	Ca	Cu
0.06 ± 0.01	2.12 ± 0.01	2.10 ± 0.01	0.80 ± 0.01	1.99 ± 0.01

Tabla 3.3: Ratio Bi2201/Matriz Bi2212 ( $\chi$ ) y subíndices para el Bi2212 puro

### Variación radial de la composición del Bi2212

Un sistema tan complejo produce numerosas inhomogeneidades y uno de los objetos de estudio es ver si una de las posibles causas de variación de densidad de corriente de manera radial cuando se ejecutan pruebas de superconductividad puede ser la diferencia de composiciones. Esta se midió cada 0.5 mm entre los radios 2 y 4 mm desde el eje de simetría (Tabla 3.4). La región de elevada porosidad fue excluida de los análisis.

Posición (mm)	Elemento (At.%)				
	Bi	Sr	Ca	Cu	O
4	13.1 ± 0.1	12.8 ± 0.1	4.6 ± 0.1	11.8 ± 0.1	57.7 ± 0.2
3.5	13.1 ± 0.1	12.7 ± 0.1	4.8 ± 0.1	11.9 ± 0.1	57.6 ± 0.2
3	13.1 ± 0.1	12.7 ± 0.1	4.8 ± 0.1	11.9 ± 0.1	57.6 ± 0.2
2.5	13.1 ± 0.1	12.7 ± 0.1	4.7 ± 0.1	11.9 ± 0.1	57.7 ± 0.2
2	13.1 ± 0.1	12.7 ± 0.1	4.8 ± 0.1	11.9 ± 0.1	57.6 ± 0.4

Tabla 3.4: Cuantificación EDS para la matriz de Bi2212 en diferentes puntos del radio

Se puede observar a modo de ejemplo que en los primeros 200  $\mu m$  cerca de la superficie de la muestra es más probable encontrar el llamado AEC 1:1 (por la proporción de Sr y Ca frente a Cu) mientras que en el resto de la muestra es más común el AEC 14:24 (Fig.3.12).

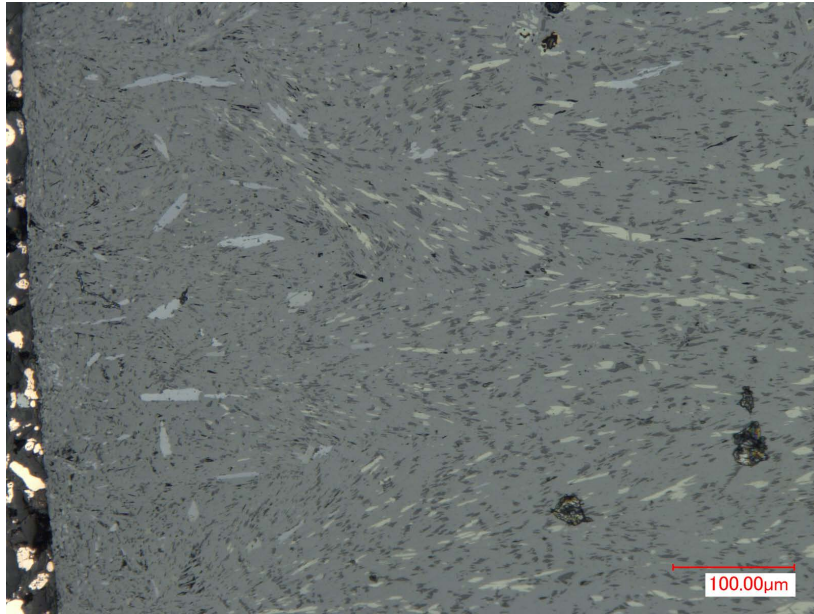


Figura 3.12: Detalle del cambio de preferencia de composición del AEC (fases azuladas para el 1:1 y amarillentas para el 14:24)

### Análisis de textura

Estudios previos llevados a cabo con difracción de rayos-x (Fig. 3.13) muestran que existe una región, próxima a una distancia del centro de 3.5 mm donde el parámetro que cuantifica la textura, PO (parámetro de orientación preferida), adquiere su máximo valor; en cambio cerca del exterior, este disminuye su valor drásticamente. Son estas dos regiones las que han sido elegidas para su caracterización por EBSD.

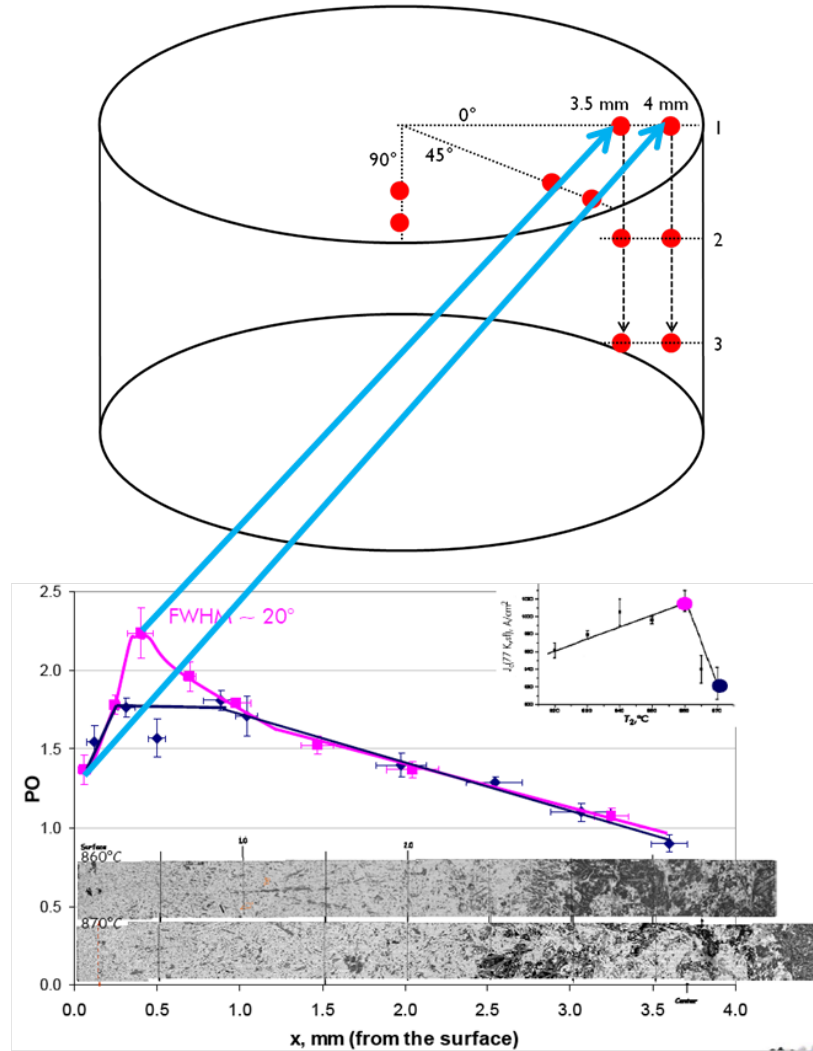


Figura 3.13: Gráfico PO vs Posición radial y situación de los análisis en el Rod

El principal problema a solventar es la pobre difracción que muestra el Bi2212, por lo que los parámetros de adquisición fueron cuidadosamente elegidos para aumentar la correcta indexación de los puntos.

Los resultados obtenidos con EBSD fueron en general bastante buenos para poder apreciar la textura de la muestra, aunque no lo suficiente para poder resolver el tamaño de grano.

Las figuras polares dan una idea de la textutura presente, el plano  $ab$  siempre paralelo a la dirección radial y la dirección  $[001]$  siempre perpendicular a esa dirección radial, pero sin dirección preferente fija (Fig. 3.14). Esto más evidente en la posición a 3.5 mm del centro.

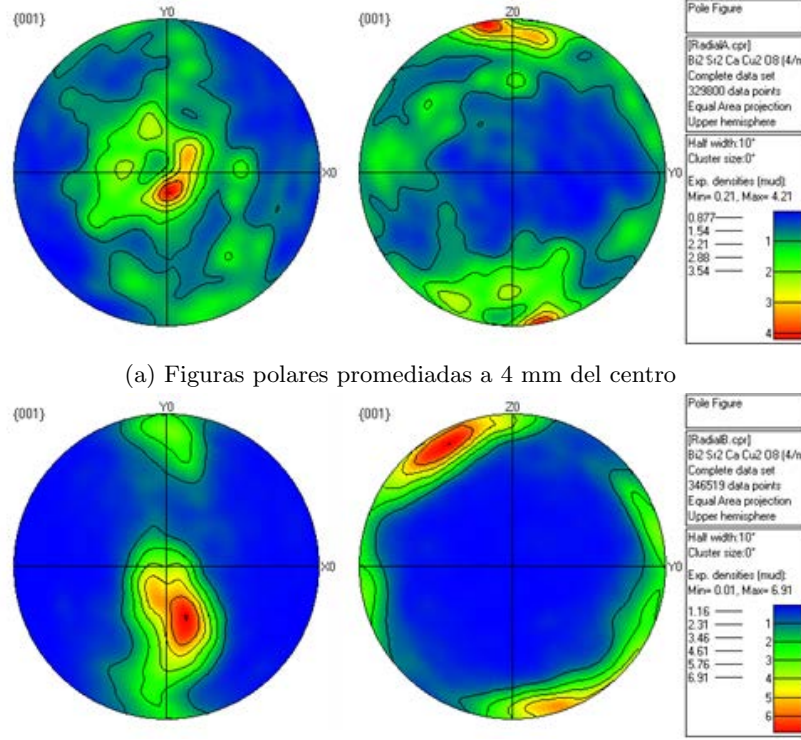


Figura 3.14: Figuras polares promediadas para el plano  $\{001\}$

La evaluación de la textura se realiza por el parámetro MUD, proporcionado por el software. Comparando este con el PO obtenido por DRX y proporcionado por Nexans SuperConductors, se observa que siguen una pauta similar (Tabla 3.5). Se pone de referencia el valor que tomarían estos parámetros si la muestra no presentara ninguna textura.

Posición	MUD	PO
r=4 mm	3.95	1.4
r=3.5 mm	6.27	2.25
Valor de ausencia de textura	1	1

Tabla 3.5: Comparación entre los parámetros MUD y PO

Gracias a los mapas IPF, se observa como es en los primeros  $50 \mu m$  desde la superficie de la muestra donde se pasa de un tamaño de grano fino sin orientación al predominio de los llamados *agrupamientos* (Fig. 3.15(a)). Estos crecen a partir de ciertos puntos de forma divergente hacia el interior de la muestra hasta cubrir toda la superficie. En las zonas interiores, a 3.5 mm de la superficie, la presencia de *agrupamientos* es total.

### 3 Proceso experimental y discusión de resultados

También se observa como el histograma de desorientaciones tiene mucha menor cantidad de granos adyacentes con ángulos superiores a  $45^\circ$  en las posiciones a 3.5 mm del centro (Fig. 3.15 (c)), indicativo de una región dominada por *agrupamientos*. Los granos finos encontrados en las posiciones exteriores (a) son responsables de las desorientaciones de alto ángulo, que apenas se encuentran en posiciones interiores y los *agrupamientos* son los responsables de las desorientaciones de bajo ángulo en (d), ya que los granos crecen prácticamente paralelos entre si.

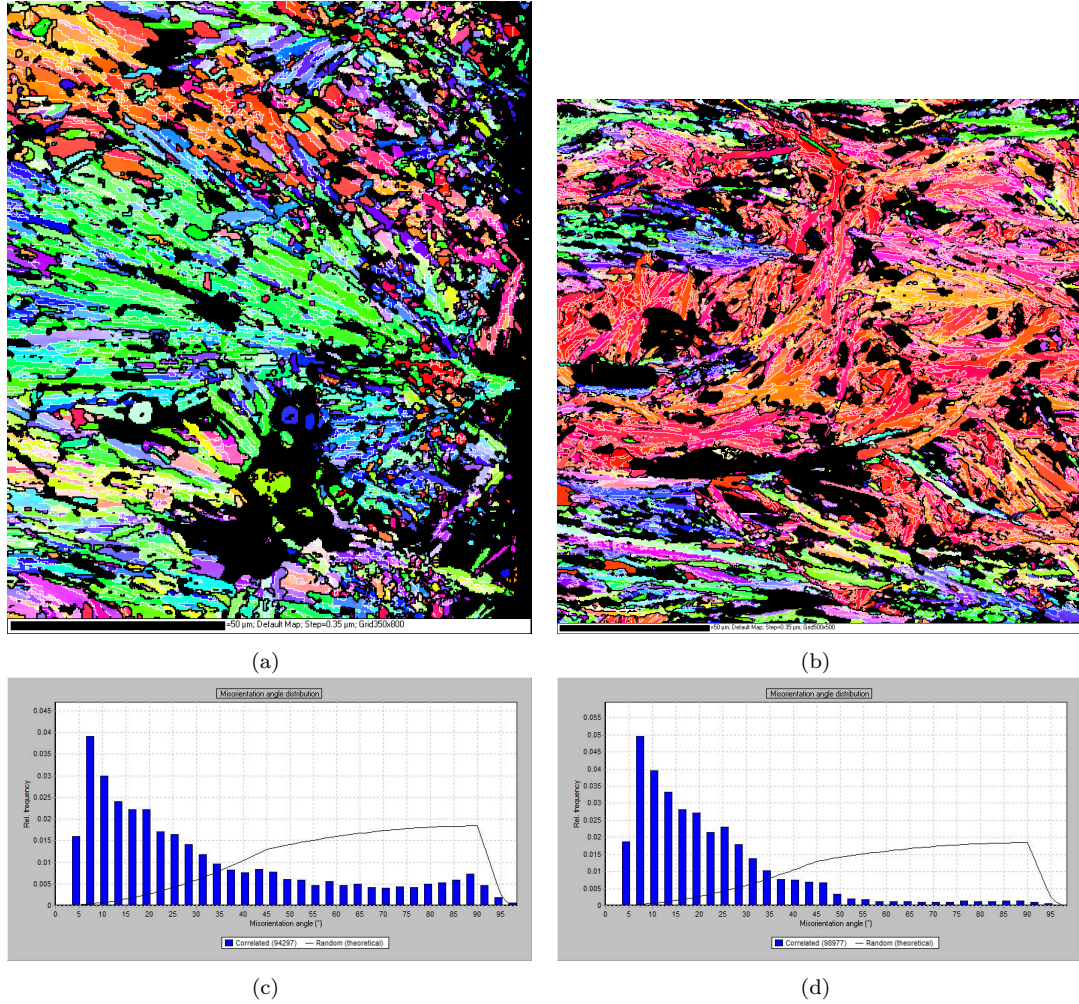


Figura 3.15: Comparación entre mapas IPF e histogramas de desorientacion a 4 mm del centro (Der.) y a 3.5 mm del centro (Izq.)



### 3.2.2 Muestra Tube

Se trata de una muestra obtenida de un tubo con radios exterior 50 mm e interior 35 mm procesado por MCP y proporcionada por Nexans SuperConductors GmbH. Se tuvo que cortar en piezas más pequeñas para poder situarlas en interior del microscopio (Fig. 3.16).

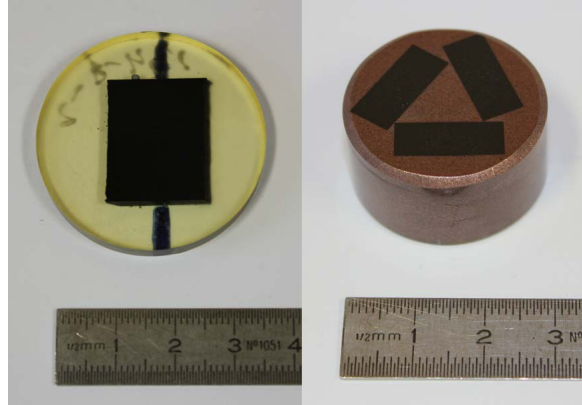


Figura 3.16: Vista de la muestra recibida (Izq.) y tras su embutido y pulido (Der.)

Hacia el centro de la muestra, la porosidad es notablemente mayor que en regiones exteriores. Al igual que lo realizado en la muestra Rod, se cuantificó la superficie correspondiente a la matriz de Bi2212 frente a la porosidad y fases secundarias (Tabla 3.6). Se realizó en las dos posiciones elegidas para posteriores análisis de textura, en el centro de la muestra y 5 mm a la izquierda como se muestra en la Figura 3.17.

Position	Centro	a 5 mm del centro
Bi2212 matriz (%)	$65 \pm 3$	$70 \pm 2$

Tabla 3.6: Porcentaje de la superficie ocupado por la matriz de Bi2212

### Identificación de fases

La identificación se realizó con un procedimiento similar al de la muestra Rod y las composiciones se encuentran en la Tabla 3.7.

Fase	Elemento (At.%)				
	Bi	Sr	Ca	Cu	O
Bi2212	$13.1 \pm 0.1$	$12.9 \pm 0.1$	$4.4 \pm 0.1$	$11.4 \pm 0.1$	$58.2 \pm 0.2$
AEC14:24	$0.3 \pm 0.1$	$12.6 \pm 0.8$	$4.8 \pm 0.3$	$26.5 \pm 0.4$	$55.8 \pm 0.6$
AEC 1:1	$0.2 \pm 0.1$	$16.0 \pm 0.4$	$7.4 \pm 0.3$	$21.7 \pm 0.3$	$54.7 \pm 0.1$
Cu-Free	$13.5 \pm 0.3$	$16.6 \pm 0.3$	$7.0 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.1$	$62.4 \pm 0.8$
	Sr	Ba	S	O	
$(Sr, Ba)SO_4$	$12.6 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.5$	$15.8 \pm 0.2$	$68.2 \pm 0.4$	–

Tabla 3.7: Composición de las diferentes fases en la muestra Tube

La composición obtenida de las distintas fases no difiere significativamente de las de la muestra Rod, sin embargo el ratio  $\chi$  es mayor en este caso (Tabla 3.8).

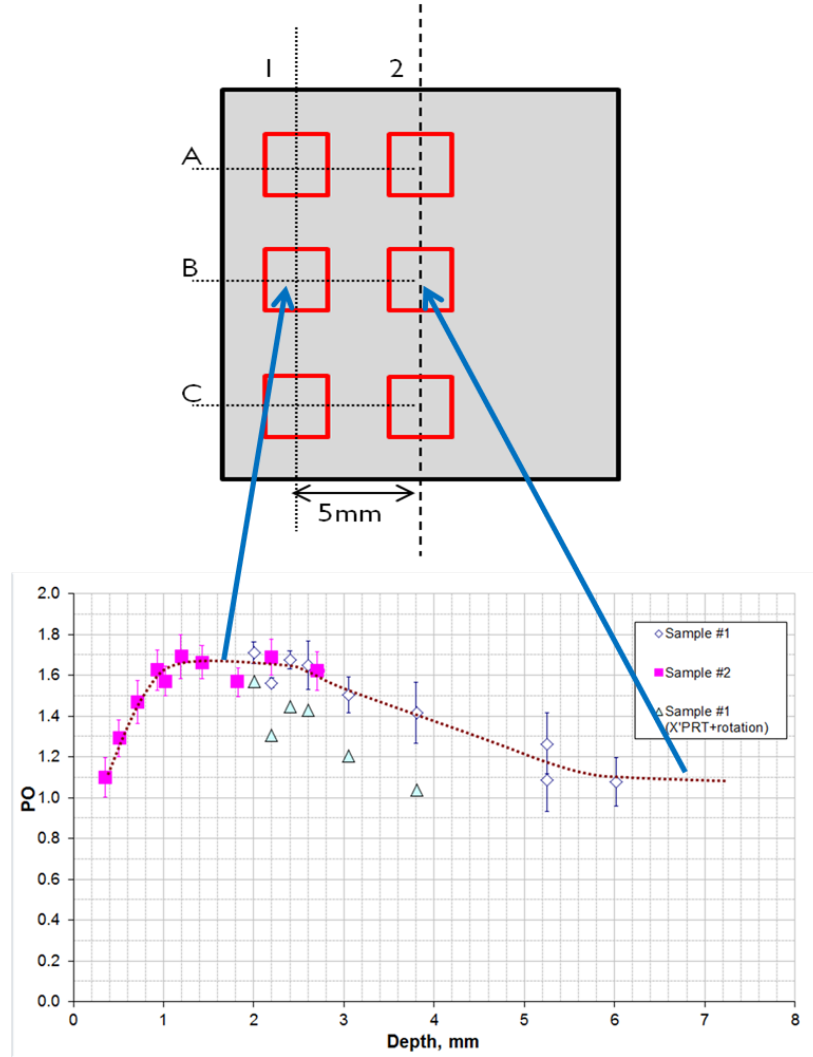


Figura 3.17: Posiciones elegidas para el análisis en relación al gráfico Po vs Poción cortesía de Nexans SuperConductors

$\chi$	Bi	Sr	Ca	Cu
$0.14 \pm 0.03$	$2.09 \pm 0.01$	$2.18 \pm 0.03$	$0.75 \pm 0.01$	$1.97 \pm 0.01$

Tabla 3.8: Ratio  $\chi$  y composición de Bi2212 puro

### Análisis de la textura

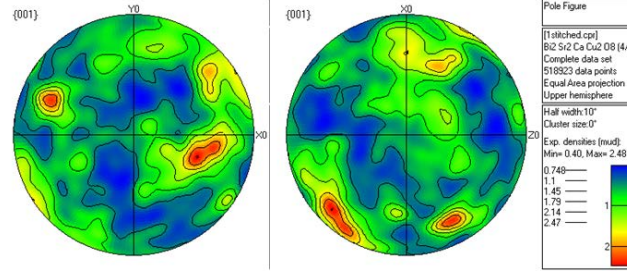
Siguiendo también un procedimiento similar a la anterior muestra, se realizaron seis análisis para obtener mapas y promediar la textura por medio de las figuras polares, tres en una posición central (máximo valor del parámetro PO) y tres a una distancia 5 mm hacia la izquierda (descenso del parámetro PO) como se describe en la Figura 3.17.

Tal como preveían los estudios llevados a cabo por Nexans, la textura hacia el centro de la muestra es menor que en las posiciones consideradas como exteriores. La comparación de valores MUD y PO puede verse en la Tabla 3.9.

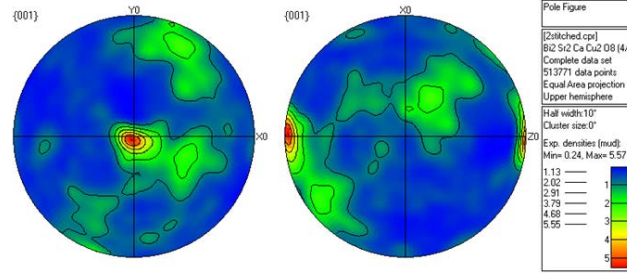
Posición	MUD	PO
Central	2.48	1.2
A 5 mm del centro	5.57	1.7
Valor de ausencia de textura	1	1

Tabla 3.9: Comparación entre los parámetros MUD y PO para la muestra Tube

Los diagramas polares indican que la orientación de la dirección  $[001]$  es prácticamente perpendicular al eje de simetría del tubo (perpendicular a la superficie de análisis) en las zonas de mayor textura.



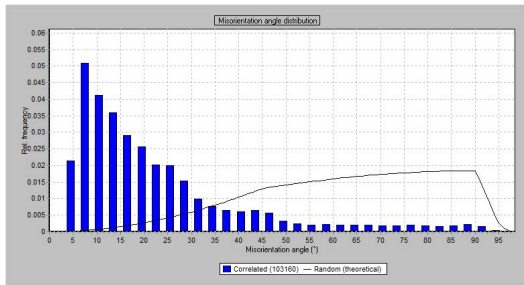
(a) Posición central



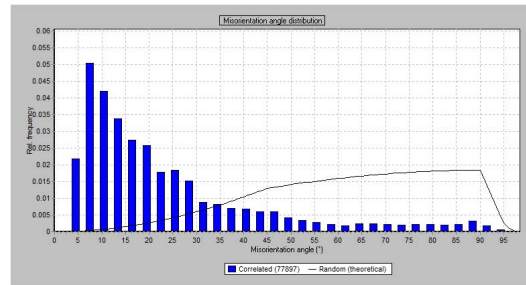
(b) Posición a 5 mm del centro

Figura 3.18: Figuras polares promediadas para el plano  $\{001\}$ 

Los histogramas de desorientación están principalmente compuestos por desorientaciones de bajo ángulo, indicativo de que nos encontramos en una región de predominio de *agrupamientos*. En este caso, la pérdida de textura en el centro de la muestra se debería a las diferencias de orientación entre estos *agrupamientos* (Fig. 3.19).



(a) Posición central



(b) Posición a 5 mm del centro

Figura 3.19: Comparación entre histogramas de desorientación



### 3.2.3 Muestra Monocore

El monocore es una muestra de aproximadamente 1.1 mm de diámetro que consiste en un núcleo de Bi2212 rodeado de un cubierta Ag. Fue pulida de manera similar a las anteriores muestras y en la Figura 3.20 se puede ver su aspecto bajo el microscopio óptico.

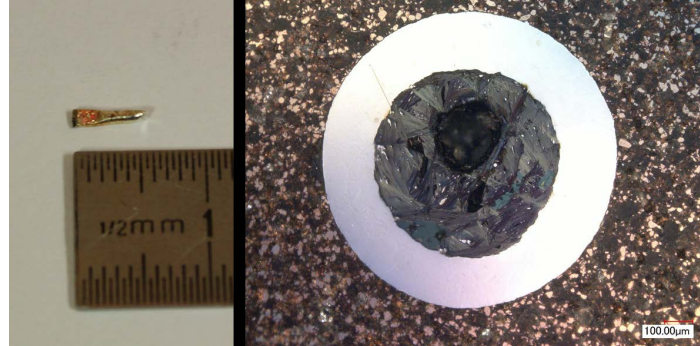


Figura 3.20: Monocore recibido (Izq.) y después de su embutido y pulido (Der.)

La dificultad de esta muestra reside en las diferencias mecánicas entre el núcleo de Bi2212, duro y frágil, y la dúctil y blanda plata. Esto provoca cierta topografía que impide que algunas áreas puedan ser analizadas correctamente. También el gran poro presente en el centro del núcleo fue fuente de suciedad que redujo la calidad de los análisis.

#### Identificación de fases

Además del Bi2212, también se identificaron Bi2201 y AEC 1:1. Sus composiciones se encuentran en la Tabla 3.10.

Phase	Elemento (At.%)				
	Bi	Sr	Ca	Cu	O
Bi2212	13.3 ± 0.1	12.2 ± 0.2	4.9 ± 0.2	11.8 ± 0.1	57.7 ± 0.3
Bi2201	18.0 ± 0.5	11.9 ± 0.4	2.7 ± 0.5	8.4 ± 0.4	59.1 ± 0.5
AEC 1:1	–	13.5 ± 0.5	10.0 ± 0.3	22.6 ± 0.2	53.8 ± 0.4

Tabla 3.10: Composición de las fases encontradas en el Monocore

Los valores de la cuantificación del Bi2212 y AEC 1:1 son similares a las de las anteriores muestras, y no se detectó la presencia de Ag disuelto en ninguna de ellas. También se comprobó, comparando los cationes, que la composición del Bi2201 es muy próxima a la teórica utilizada, menos del 1% de diferencia (Tabla 3.11). Se procedió también a comprobar el ratio  $\chi$  (Tabla 3.12).

	Elemento (At.%)			
	Bi (%)	Sr (%)	Ca (%)	Cu (%)
Teórico Bi2201	44	28	8	20
Medido Bi2201	44	29	7	20

Tabla 3.11: Comparación de la proporción de cationes del Bi2201 teórico y medido

La presencia de Bi2201 es especialmente notable en esta muestra, de color más blanquecino que el Bi2212 en las imágenes de BSE. El AEC tiene un aspecto más oscuro (Fig. 3.21).

$\chi$	Bi	Sr	Ca	Cu
$0.09 \pm 0.01$	$2.15 \pm 0.01$	$2.03 \pm 0.04$	$0.84 \pm 0.02$	$1.98 \pm 0.01$

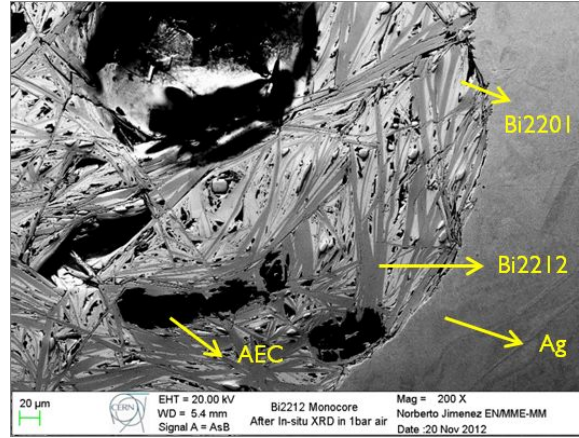
Tabla 3.12: Ratio  $\chi$  y composición de la fase pura de Bi2212

Figura 3.21: Imagen BSE de la sección transversal

El mapa EDS de la Figura 3.22 demuestra la presencia de Ag en el núcleo tras el tratamiento y crecimientos de AEC.

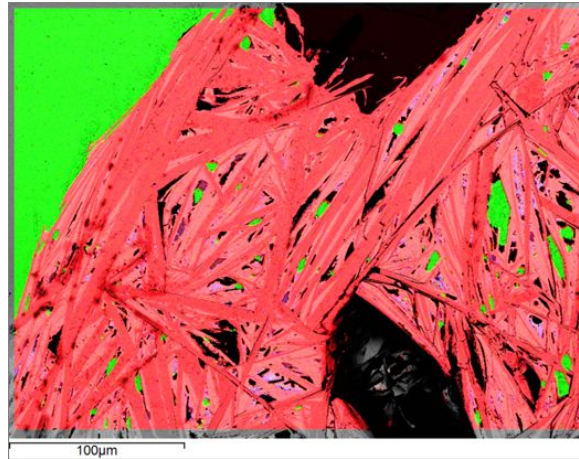


Figura 3.22: Mapa EDS mostrando la presencia de Ag (verde) y AEC (morado) en el núcleo

### Análisis de textura

Se realizaron las medidas en dos posiciones diferentes. Una más centrada y la otra más cerca del recubrimiento de Ag.

El principal problema que surge es la elevada similitud entre los patrones de Kikuchi del Bi2201 y del Bi2212. Para solventarlo se eliminó el Bi2201 del análisis, se redujo el tamaño del paso entre los puntos del análisis, aumentando la resolución y se establecieron parámetros más restrictivos.

### 3 Proceso experimental y discusión de resultados

Como primera observación, los granos de Bi2212 son más largos y gruesos que los vistos en las anteriores muestras. Sin embargo, aunque la cantidad de datos obtenida no es suficiente para establecer una textura para la muestra, se puede ver que existe una ligera tendencia marcada con una línea blanca en la Figura 3.23.

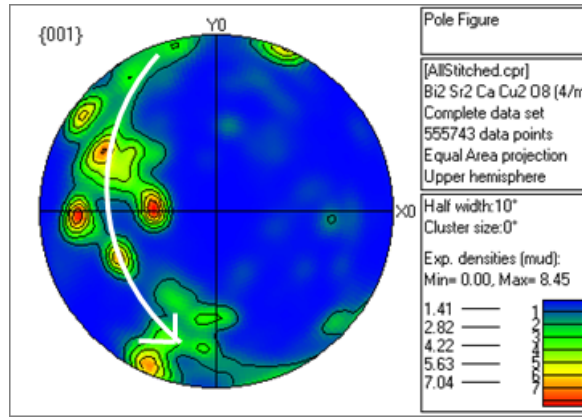


Figura 3.23: Diagrama polar del Monocore y su posible tendencia

## 4 Conclusiones

### 4.1 Muestra Rod

- Aproximadamente un 80% de la superficie corresponde a la matriz descrita de Bi2212. De esta matriz, aproximadamente un 6% corresponde a crecimientos de Bi2201 según los resultados EDS
- No existe una variación en la composición del Bi2212 en la dirección radial. Se ha cuantificado la composición del Bi2212 puro:  $Bi_{2.12}Sr_{2.10}Ca_{0.80}Cu_{1.99}O_x$
- Existe una marcada textura donde se observa que los planos  $ab$  crecen en la dirección radial y que la dirección  $[001]$  rota con respecto a la dirección radial. Esta textura comienza a aparecer a  $50\ \mu m$  de la superficie donde se pasa de una microestructura de granos finos a una estructura por agrupamientos de granos

### 4.2 Muestra Tube

- Aparece porosidad a lo largo de toda la muestra siendo más notable en la parte central. El porcentaje de superficie ocupado por la matriz de Bi2212 varía entre el 70 y el 65%
- El porcentaje de crecimientos de Bi2212 es del 14%, quedando una composición del Bi2212:  $Bi_{2.09}Sr_{2.18}Ca_{0.75}Cu_{1.97}O_x$
- La textura presente en las posiciones exteriores indica que la dirección  $[001]$  es perpendicular al eje de simetría del tubo. Conforme nos acercamos al centro, la textura disminuye

### 4.3 Muestra Monocore

- Existe una elevada presencia de Bi2201, cuya composición ha sido cuantificada y ha resultado ser igual a la descrita teóricamente para estos sistemas. El ratio  $\chi$  es de 0.09 quedando una composición pura del Bi2212:  $Bi_{2.15}Sr_{2.03}Ca_{0.84}Cu_{1.98}O_x$
- Los granos de Bi2212 son de un mayor tamaño que los de las muestras Rod y Tube. Existen crecimientos de AEC y pequeñas regiones de Ag que han pasado de la carcasa al interior del núcleo
- Con los datos recogidos se puede apreciar una textura incipiente, donde el plano  $ab$  se sitúa casi paralelo a la dirección axial del hilo.

## 4.4 MBE para la caracterización de muestras de Bi2212

- Por medio del MBE se pueden obtener imágenes de la superficie cuyo contraste permite cuantificar áreas de interés por medio de análisis de imagen
- Utilizando la técnica EDS se pueden obtener composiciones, comprobar variaciones en la composición y ver presencias y distribuciones de fases
- Por medio de EBSD se ha podido caracterizar la textura, comprobar bordes de grano y entre agrupamientos y ver estructuras características de interés

# Bibliografía

- [1] O. Brüning, H. Burkhardt, and S. Myers, “The large hadron collider,” *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 2012.
- [2] P. M. McIntyre, K. Damdorsky, E. F. Holik, F. Lu, A. D. McInturff, N. Pogue, A. Sattarov, and E. Sooby, “20t dipoles and bi-2212: The path to lhc energy upgrade,” *EuCARD-AccNet-EuroLumi Workshop: The High-Energy Large Hadron Collider, Malta, 14 – 16 Oct 2010*, vol. CERN Yellow Report CERN-2011-003, pp. 70–74, 2011.
- [3] E. Cecchetti, P. J. Ferreira, and J. B. Vander Sande, “A model for texture development in bscco high tc superconductors,” *Superconductor*, vol. 13, pp. 1270–1278, 2000.
- [4] J. Schwartz, “Applied (high temperature) superconductivity,” 2012.
- [5] S. Elschner, J. Bock, and H. Bestgen, “Influence of granularity on the critical current density in the melt-cast processed bi2212,” *Superconductor Science Technology*, vol. 6, pp. 413–420, 1993.
- [6] M. O. Rikel and E. E. Hellstrom, “Development of 2201 intergrowths during melt processing bi2212/ag conductors,” *Physica C*, vol. 357-360, pp. 1081–1090, 2001.
- [7] J. Jiang, W. L. Starch, M. Hannion, F. Kametani, U. P. Trociewitz, E. E. Hellstrom, and D. C. Larbaleister, “Doubled critical current density in bi 2212 round wires by reduction of the residual bubble density,” *Superconductor science and technology*, vol. 24, pp. 1–5, 2011.
- [8] T. Sharpoval, S. Engel, M. Gründlich, D. Meier, V. Neu, B. Holzapfel, and I. Schultz, “Nanoscale wedge polishing of superconducting thin films—an easy way to obtain dept dependent information by surface analysis techniques,” *Superconductor s*, vol. 21, p. 105015, 2008.
- [9] “[http://ssd.phys.strath.ac.uk/images/8/86/ebsd\\_formation.gif](http://ssd.phys.strath.ac.uk/images/8/86/ebsd_formation.gif).”